

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 08-302046  
(43) Date of publication of application : 19.11.1996

(51) Int.Cl. C08J 7/04  
B05D 7/02  
B05D 7/24

(21) Application number : 07-129611 (71) Applicant : NIPPON ZEON CO LTD  
MIKUNI PAINT KK  
(22) Date of filing : 28.04.1995 (72) Inventor : YAGISHITA SHIGERU  
SHIBAHARA JUNICHI  
SUZUKI TETSUO

## (54) COATING OF NORBORNENE -BASED RESIN MOLDING

### (57) Abstract:

**PURPOSE:** To form a coating film having both of good primary adhesion and second adhesion on the surface of a norbornene-based resin molding by reacting a hydrophilic group-containing polyurethane aqueous dispersion with a specific curing agent.

**CONSTITUTION:** (A) An aqueous dispersion of polyurethane having hydrophilic groups is reacted with (B) a liquid compound having two or more groups reacting with hydrophilic groups of the liquid A on the surface of reaction injection molding of a norbornene-based monomer (e.g. dicyclopentadiene), preferably using 30-80 pts.wt. of the liquid compound B based on 100 pts.wt. polyurethane in the liquid A to form a coating film. Polyurethane of the liquid A is preferably obtained by reacting a difunctional isocyanate or its prepolymer with a polyol having hydrophilic group in addition to OH group. The hydrophilic group is preferably carboxyl and a group capable of reacting with the hydrophilic group is preferably epoxy or amino. E.g. polyethylene glycol diglycidyl ether is used as the liquid compound having the reactive group.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-302046

(43)公開日 平成8年(1996)11月19日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 J 7/04	CEZ		C 08 J 7/04	CEZF
B 05 D 7/02			B 05 D 7/02	
7/24	302		7/24	302U

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全8頁)

(21)出願番号 特願平7-129611	(71)出願人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
(22)出願日 平成7年(1995)4月28日	(71)出願人 595076215 ミクニペイント株式会社 大阪府豊中市三国二丁目2番60号
	(72)発明者 八木下 茂 神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号 日本ゼオン株式会社総合開発センター内
	(72)発明者 芝原 順一 大阪府豊中市三国二丁目2番60号 ミクニ ペイント株式会社内
	(74)代理人 弁理士 内田 幸男 最終頁に続く

(54)【発明の名称】ノルボルネン系樹脂成形品の塗装方法

(57)【要約】

【構成】ノルボルネン系单量体の反応射出成形品の表面で(A)親水性基を有するポリウレタンの水性分散液と(B)該親水性基と反応する基を2つ以上有する液状化合物を反応させて塗膜を形成する。

【効果】一次密着性および二次密着性がともに良好な塗膜が形成される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ノルボルネン系単量体の反応射出成形品の表面で(A)親水性基を有するポリウレタンの水性分散液と(B)該親水性基と反応する基を2つ以上有する液状化合物を反応させて塗膜を形成することを特徴とするノルボルネン系樹脂成形品の塗装方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はノルボルネン系樹脂成形品の塗装方法に関する。本発明の塗装方法によって形成された塗膜は、良好な一次密着性および二次密着性を示す。

## 【0002】

【従来の技術】ノルボルネン系単量体の反応射出成形(RIM)により得られたノルボルネン系樹脂成形品は、成形直後では、塗装に際し塗膜がのり難いことが一般に知られている。また、一方では、本発明者らの知見によれば、RIMによるノルボルネン系樹脂成形品は、長期間日光の照射を受けると、やはり耐久性のよい塗膜を形成することは困難となる。その塗膜は、一次密着性(通常の大気中の雰囲気下での塗装耐久性)にも問題があるが、特に二次密着性(温水中または高温・高湿度の雰囲気下での塗装耐久性)に問題がある。

【0003】そのため、通常はサンディングにより表面を削った後に塗装をするが、削りカスが粉となるため、エアーパージなどにより粉の除去処理を行わねばならない。しかも、除去処理の際に手垢などが微量でも付着すると塗膜剥離の原因となるため、表面を洗剤で洗浄したり、アルコールなどの溶媒で拭いて脱脂する。次いで、必要に応じてサーフェーサやプライマーなどで下塗りをした後に、塗装が行われる。このようなサンディングは粉体の除去などの後処理も含めてかなり効率が悪い。従って、サンディングを行わない塗装方法が検討された。しかしながら、塗膜の一次密着性が不十分であったり、良好な一次密着性を有しても二次密着性に問題があつた。

【0004】特開昭63-278583号公報には、ノルボルネン系単量体の反応射出成形品の表面に、二液硬化型ポリウレタンサフェーサーを塗布することが開示されている。この二液硬化型ポリウレタンサフェーサーは、ポリオール溶液とイソシアネート溶液の二液を混合して塗布することにより、ポリオールとイソシアネートを反応させて硬化させる塗料である。しかしながら、このサフェーサーを用いても、成形直後や、長時間の日光照射を受けた後で塗装した場合は、塗膜の一次密着性、二次密着性ともに不十分であった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記のような従来の技術にみられる問題点を解決し、反応射出成形により得られたノルボルネン系樹脂成形品に、一

次密着性および二次密着性ともに良好な塗膜を形成することができる塗装方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】上記の目的は、ノルボルネン系単量体の反応射出成形品の表面で(A)親水性基を有するポリウレタンの水性分散液と(B)該親水性基と反応する基を2つ以上有する液状化合物を反応させて塗膜を形成することを特徴とするノルボルネン系樹脂成形品の塗装方法によって達成される。

【0007】以下、本発明に係るノルボルネン系樹脂の塗装方法について詳細に説明する。本発明において用いられる被塗装成形品は、ノルボルネン系単量体の反応射出成形によって成形されたノルボルネン系樹脂成形品である。この成形品は、反応射出成形に際して、芯材を用い、その外周をノルボルネン系樹脂で被覆するように製造したものを含む。

【0008】ノルボルネン系樹脂を得るために用いられるノルボルネン系モノマーは、ノルボルネン環を有するシクロオレフィンであって、その代表例としては、ジシクロペンタジエン、ジヒドロジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン、トリシクロペンタジエンなどが挙げられる。これらのモノマーを反応射出成形によって塊状重合するには、メタセシス触媒と活性剤が用いられる。

【0009】塊状重合において用いられるメタセシス触媒は、六塩化タンクステンや、トリドデシルアンモニウムモリブデート、トリ(トリデシル)アンモニウムモリブデートなどの有機モリブデン酸アンモニウム塩などのノルボルネン系モノマーの塊状重合用触媒として公知のメタセシス触媒が用いられるが、これらのうち、有機モリブデン酸アンモニウム塩が特に好ましい。

【0010】メタセシス触媒の使用量は、使用するモノマー1モルに対し、通常、0.01ミリモル以上、好ましくは0.1ミリモル以上、50ミリモル以下、好ましくは20ミリモル以下である。メタセシス触媒の使用量が少なすぎると重合活性が低すぎて反応に時間がかかるため生産効率が悪く、使用量が多すぎると反応が激しすぎるため金型内に十分に充填される前に硬化したり、触媒が析出しやすくなり反応原液を均質に保存することなどが困難になる。メタセシス触媒は、通常、モノマーに溶解して用いるが、反応射出成形により得られる成形品の性質を本質的に損なわない範囲であれば、少量の溶剤に懸濁または溶解させたうえで、モノマーと混合することにより、析出しにくくしたり、溶解性を高めて用いてよい。

【0011】塊状重合において用いられる活性剤としては、エチルアルミニウムジクロリド、ジエチルアルミニウムクロリドなどのアルキルアルミニウムハライド、これらのアルコキシアルキルアルミニウムハライド、有機スズ化合物などが挙げられる。

【0012】活性剤の使用量は、特に限定されないが、通常使用するメタセシス触媒1モルに対して、1～10モルである。活性剤の使用量が少なすぎると重合活性が低すぎて反応に時間がかかるため生産効率が悪く、使用量が多すぎると反応が激しすぎるため金型内に十分に充填される前に硬化することがある。活性剤も、モノマーに溶解して用いるが、反応射出成形法により形成される補強構造部材の性質を本質的に損なわない範囲であれば、少量の溶剤に懸濁または溶解させたうえで、モノマーと混合することにより、析出し難くしたり、溶解性を高めて用いてもよい。

【0013】また、ノルボルネン系樹脂はエラストマーで改良することができる。エラストマーで改質するには、エラストマーの存在下で塊状重合すればよい。改質に用いられるエラストマーとしては、例えば、ポリブタジエン、ステレンーブタジエン共重合体(SBR)、ステレンーブタジエンースチレンブロック共重合体(SBS)、ポリイソブレン、ステレンーイソブレンースチレンブロック共重合体(SIS)、エチレンーブロピレンジエンターポリマー(EPM)などを挙げることができる。

【0014】エラストマーの配合割合は、ノルボルネン系モノマー100重量部に対して、1～20重量部、好みしくは2～15重量部である。エラストマーの配合割合が少ないと、可撓性が低下する。逆に、エラストマーの配合割合が多すぎると、ガラス転位温度が低下し、かつ、強度が低下するので好ましくない。反応射出成形の前準備として、ノルボルネン系モノマー、メタセシス触媒および活性剤を主材とする反応射出成形用材料をノルボルネン系モノマーとメタセシス触媒とよりなる液と、ノルボルネン系モノマーと活性剤とよりなる液との安定な2液に分けて別の容器に入れておく。この2液を混合し、金型内に射出して、塊状重合させる。

【0015】反応射出成形に用いる金型は、必ずしも剛性の高い高価な金型である必要はなく、金属製金型に限らず、樹脂製金型、または単なる型枠を用いることができる。ノルボルネン系樹脂の反応射出成形は、低粘度の反応液を用い、比較的低温低圧で成形できるためである。金型内は不活性ガスでシールし、重合反応に用いる成分類は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気下で貯蔵し、かつ操作することが好ましい。

【0016】金型温度は、好みしくは、10～150℃、より好みしくは、30～120℃、さらに好みしくは、50～100℃である。金型温度が低すぎると重合反応速度が遅くなり効率が悪く、高すぎると樹脂が炭化することがある。金型圧力は通常0.1～100kg/cm<sup>2</sup>の範囲で行うのが通常である。重合終了時間は、反応原液の各成分の種類や濃度を調整することができ、適宜選択することができるが、通常、反応液の注入終了後、30秒～20分、好みしくは、1～5分である。重

合終了時間が短すぎる反応液を用いると、金型の隅々まで反応液が充填される前に反応液の粘度が高くなり、成形性が悪くなる。重合終了時間が長すぎる反応液を用いると時間効率が悪い。また、得られる樹脂の物性は単量体などを選択することにより調整できるが、一般には、成形品の機械的強度を高める点から、熱変形温度が100℃以上、破断時伸びが10～100%にすることが好ましい。

【0017】反応射出成形において芯材を用いる場合は、金型内に芯材を固定しておき、樹脂で被覆する。特に、金属製の芯材または金属製の部分を有する芯材を用いる場合は、鋸などによる周囲の汚染を防止するために、金属部分が表面に露出しないように反応射出成形による樹脂で金属部分の表面全体を被覆することが好ましい。

【0018】本発明の塗装方法においては、反応射出成形品の表面で、硬化型ポリウレタン系塗料、すなわち、(A)親水性基を有するポリウレタンの水性分散液(以下、(A)液という)と(B)該親水性基と反応する基を2つ以上有する液状化合物溶液(以下、(B)液という)とからなる混合物を反応させて塗膜を形成させる。(A)液に含有されるポリウレタンは、2官能以上のイソシアネートまたはそのようなイソシアネートのプレポリマーと、ポリオールとの反応によって得られる樹脂であつて親水性基を有するものである。

【0019】本発明に用いる2官能以上のイソシアネートとしては、特に限定されず、2,4-トルエンジイソシアネートなどの芳香族イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族イソシアネート、イソホロジイソシアネートなどの脂環式イソシアネートなどのうち2官能以上のものが例示される。これらの中では黄変しない点で脂肪族イソシアネートが好ましく、また、(A)液がゲル化しにくく、(A)液と(B)液とが混合しやすく、混合液を反応射出成形品表面に塗布しやすい点で、2官能のものが好ましい。イソシアネートはプレポリマー化して使用してもよい。プレポリマーとしては、2～5分子程度のイソシアネートが結合しているものが好ましい。分子数が多すぎるプレポリマーを多用すると粘度が高く、ポリオールと反応させにくいという問題を生じる場合がある。

【0020】本発明に用いるポリオールも特に限定されず、通常、ポリメリックポリオールが用いられる。また、ポリオールとしては、水酸基価が10～300のものが好ましく、15～110のものがより好ましい。さらに、数平均分子量500～10,000程度のものが好ましく、1,000～7,000程度のものがより好ましい。

【0021】ポリメリックポリオールとしては、ポリカプロラクトンポリオール、ポリカーボネートポリオールなどのポリエステルポリオールをはじめ、アクリルポリ

オール、水酸基含有ビニルポリマー、エポキシポリオール、主鎖にエーテル結合を有するポリエーテルポリオール；主鎖または側鎖に二重結合を有する水酸基末端ポリ共役ジエン；などを例示することができる。これらの中では、塗膜の耐候性に優れる点で、アクリルポリオールを多く用いることが好ましい。なお、本発明において用いるポリウレタンは親水性基を有するものである。そのようなポリウレタンを得るために、通常、親水性基を導入したポリオールをイソシアネート成分との反応に用いる。なお、ポリオールの有する水酸基はイソシアネートとの反応に消費されるため、生成するポリウレタン中に実質的に残存することはなく、予めポリオールに導入せしめた親水性基のみがポリウレタン中に残る。ここで親水性基は、特に限定されるものではないが、イソシアネートと殆ど反応しない点でカルボキシル基およびエポキシ基が好ましく、最も一般的である。これらの親水性基を導入したポリオールとしては、例えば、重合時にアクリル酸、メタクリル酸、グリシジルメタクリレートなどをコモノマーとして共重合したポリメリックポリオールなどが挙げられる。

【0022】ポリウレタンを得るには、ポリオールの水酸基当量1に対してイソシアネートを0.5当量以上2当量以下、好ましくは約1当量反応させる。反応には、特に溶媒などを必要としないが、イソシアネートに対して不活性な有機溶媒中で反応を行ってもよい。本発明で用いるポリウレタンは、親水性基を1~15重量%含有したもののが好ましく、2~7重量%含有したもののがより好ましい。親水性基の量が少なすぎると塗装後の塗膜が強度に問題を有し、多すぎると塗膜の弾性が低く割れやすいという問題を有する。なお、ここで親水性基の量を算出するに際しては、例えば、酸を導入した場合にはカルボキシル基をベースとし、また、グリシジルメタクリレートのようなエポキシ化合物を導入した場合にはグリシジル基ではなくエポキシ基をベースとして算出する。

【0023】本発明においては、このポリウレタンを水系溶剤に分散させて水性分散液としたものを(A)液として用いる。ここで水性分散液とは、ポリウレタンが粒状となって水系溶剤中に分散したものを指し、通常ポリウレタンが0.1~2μm程度の粒径の水性ディスパージョンと2~10μm程度の粒径の水性エマルジョンとに分けられるが、本発明で用いる水性分散液はいずれであってもよい。水性分散液の調製に用いる水系溶剤としては、水ならびに、主成分、すなわち50重量%以上、好ましくは70重量%以上が水であり、残りの溶剤が、メタノール、エタノールなどの水溶性アルコール、アセトン、メチルエチルケトンなどの水溶性ケトン類などの水溶性有機溶剤である混合溶剤が例示される。有機溶剤のみを用いたり、水の量が少なすぎると、反応射出成形品の状態によっては、塗膜が剥離しやすくなる場合がある。

【0024】本発明においては、反応射出成形品表面上で(A)液中の親水性基を有するポリウレタンと(B)液の親水性基と反応する基を2つ以上有する化合物を反応させて硬化し、塗膜を形成する。(B)液の化合物は、(A)液中のポリウレタンと反応することにより、塗膜の強度を高め、塗膜の密着性と耐久性を向上させる。

【0025】(B)液の化合物が有する親水性基と反応する基も特に限定されないが、通常、反応性の高さから、親水性基がカルボキシル基の場合は、エポキシ基、またはアミノ基であり、親水基がエポキシ基の場合は、カルボキシル基またはアミノ基が挙げられる。(B)液の化合物としては、例えば、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテルなどのエポキシ基を2つ以上有する化合物；ヘキサメチレンジアミンなどのアミノ基を2つ以上有する化合物；ビメリン酸、マレイン酸、シュウ酸などのカルボキシル基を2つ以上有する化合物などが例示される。

【0026】本発明においては、(A)液と(B)液を均一に塗装するために、希釈剤を用いて粘度を下げることができる。用いる希釈剤は(A)液の水系溶剤と混和し得るものであるが、実際に(A)液の水系溶剤とは同一のものでも異なるものでもよい。希釈剤は(A)液および/または(B)液に加えてもよく、第三の液、(C)液として用いてもよい。

【0027】なお、硬化時間を短縮するために、硬化促進剤を併用することが好ましい。硬化促進剤としては、例えば、イミダゾール、トリエタノールアミンなどの第三アミン類；テトラエチルアンモニウムクロライド、トリメチルデシルアンモニウムクロライドなどの第四級アミン塩類；などが例示される。硬化促進剤の使用量は、硬化促進剤の種類および(A)液中のポリウレタンの種類に依存して変るが、通常、(A)溶液中のポリウレタン100重量部に対し、20重量部以下用いる。硬化促進剤が多すぎると塗膜の弾性が低下し、脆く、割れ易くなる。

【0028】硬化促進剤を併用する方法としては、(B)液または(C)液に含有させる方法、ならびに第四の液、(D)液として硬化促進剤を水系溶剤に溶解または分散させて用いる方法がある。ただし、(A)液中のポリウレタンと反応して硬化する場合があるので、塗装の操作を開始する前に(A)液と硬化促進剤は混合しないようにする。

【0029】本発明においては、(A)液と(B)液が所定の比率で混合されて反応し、反応射出成形品表面に塗膜を形成する。一方を先に塗布し、他方をその後塗布する方法もあるが、均一な塗膜を形成するのが困難な場合があるので、予め、(A)液と(B)液、さらに必要に応じて希釈剤である(C)液、硬化促進剤である

(D) 液を混合した後、塗布すればよい。(A) 液と(B) 液の反応の完了には硬化促進剤を使用しても通常2時間以上かかるので、塗布直前に各液を混合すれば、塗布が完了する前に硬化することはないのが通常である。

【0030】ポリウレタンの種類および反応性基含有化合物の種類によって、(A) 液と(B) 液の混合割合が決まるが、(A) 液中のポリウレタン100重量部に対し、(B) 液の化合物が1～100重量部、好ましくは30～80重量部を混合するのが一般的である。(A) 液および/または(B) 液には、必要に応じ、酸化チタン、炭酸カルシウム、コロイダルシリカまたは体质顔料などを加えることができる。また、顔料分散剤、消泡剤、レベリング剤、粘度調整剤などの塗料用添加剤を加えることにより、プライマー、サフェーサーとしての機能を付与させることができると可能である。また、各液の組合せは着色顔料を加えることにより1コート1ペーク塗装可能な二液型塗料としての機能も付与させることができる。自動車外装部品のさらに非常に厳しい外観を要求される場合は、該二液型塗料をプライマー、サフェーサー下塗り塗料として使用し、その後ポリウレタン系、ポリエステル系、アクリル系、エポキシ系塗料などを塗装する2コート2ペーク塗装も可能であり、必要に応じ3コート以上の塗装を行うことも可能である。

【0031】本発明の塗装方法においては、塗装に先立って成形品表面を脱脂処理することが望ましい。脱脂は確実な塗膜の密着性を確保するために必要であり、特に塗装前に行なうことが望ましい。脱脂処理するには、手垢などの油分を溶解し、反応射出成形品表面が膨潤しない溶媒を含有せしめたウエスなどで成形品表面を拭くなどの方法が採られる。使用される溶媒としては、例えば、アルコール類(イソプロピルアルコールが最も好ましい。ほかにエタノール、メタノールなどでもよい)、炭化水素(ヘキサン、ヘプタン、オクタンなど)、エーテル、酢酸エチルなどが挙げられる。また、常温水、温水および水に洗浄剤などを添加したもので脱脂処理を行うことも可能である。

【0032】本発明の塗装方法において、塗装時期は特

に限定されるものではなく、反応射出成形品を成形直後に直ちに塗装を施しても良く、また成形品を屋内に10日以上、特に3か月以上保管した後に塗装を施しても良い。さらに、屋外の日光に曝される環境下に1週間以上、特に3か月以上放置した後に塗装を施しても良好な密着性を有する塗膜が得られる。すなわち、従来公知の塗装方法や処理方法に従えば、成形直後や成形後長時間経過した成形品を塗装した場合は十分な密着性を有する塗膜を得ることはできないが、本発明の塗装方法によれば、塗装時期にかかわりなく成形品と強固に密着した塗膜が得られ、塗装の効果が大きく発現する。以下、実施例および比較例について本発明の塗装方法を具体的に説明する。

【0033】【反応射出成形によるノルボルネン系樹脂成形品の製造】ジシクロペニタジエン85重量%と、テトラシクロドデセン15重量%からなるモノマー混合物を用い、これにスチレン-1イソブレン-2スチレンブロック共重合体(クレイトン1170、シェル社製)5重量%とフェノール系酸化防止剤(イルガノックス1010、チバガイギー社製)1重量%を溶解させ、得られた液を2つの容器に入れ、一方にはモノマーに対しジエチルアルミニウムクロリドを40ミリモル濃度、n-ブロパノールを44ミリモル濃度、四塩化ケイ素を20ミリモル濃度となるように添加した(反応液A)。他方には、モノマーに対しトリ(トリデシル)アンモニウムモリブデートを10ミリモル濃度となるように添加した(反応液B)。これら反応液AおよびBは1:1(体積比)で混合し、直ちに、70℃に保溫された金型中へ窒素雰囲気下に注入圧力2.0kgf/cm<sup>2</sup>で注入した。3分後に金型から取り出し、300mm×300mm×5mmの平板状成形品(テストピース)を得た。

【0034】実施例1、2および比較例1

反応射出成形後、各テストピースは、表1に示す条件の保管の後に、エアバージを行なう。さらにイソプロピルアルコールを含浸したウエスで拭いて脱脂処理を行なう。次いで、下記組成を有する塗料(A)および(B)をスプレーガンにて塗装した。

#### 塗料(A) (水系サフェーサー)

- (a) カルボキシル基含有ポリウレタン水分散液(カルボキシル基含有量3～3.4重量%のポリウレタンを固形分濃度50～51重量%となるように水に分散させたもの、ミクニペイント製 #1221 P) 100重量部
- (b) 硬化剤(ポリエポキサイド；ミクニペイント製 #1221 D) 20重量部
- (c) 希釈剤(水70重量部+エタノール30重量部) 25重量部
- (d) 硬化促進剤(三級アミン；ミクニペイント製 #1221 R) 8重量部

#### 塗料(B) (非水系塗料)

- (a) ポリウレタン(ミクニペイント製 NY ポリデュールエナメル) 40重量部

(b) 硬化剤 (ミクニペイント製 D10-446) 10重量部

(c) 希釀剤 (有機溶剤; ミクニペイント製 シンナー#210FB) 20重量部

実施例1では塗料(A)を1コート1ペーク塗装し、実施例2では塗料(A)と塗料(B)を用い2コート2ペーク塗装し、比較例1では塗料(B)を1コート1ペーク塗装した。1コート1ペークの場合は、上塗りを塗布後室温で10分間セッティングを行い、次いで80℃×30分の強制乾燥を行った。2コート2ペークの場合は、下塗り塗布後室温で10分間セッティングを行い、次いで80℃×30分の強制乾燥を行った。室温で30分間冷却後、1コート1ペークと同様塗装乾燥を行った。塗装完了後のテストピースは常温で48時間放置後、塗装テストピースを40℃の温水中に96時間浸漬した。その後、JIS K-5400の方法に従って基盤目剥離試験を実施した。結果を表1に示す。表中の数

字は全基盤目数に対する剥離しなかった基盤目の数の比を表す。表1に見られるように、従来の塗装方法では密着性が貧弱であることが判る。しかしながら、本発明による塗装品は、成形直後塗装品から屋内および屋外に長期間保管後の塗装品に亘って、いずれも、優れた二次密着性を有していることが判る。

【0035】実施例3および比較例2、3

反応射出成形後、各テストピースは、表2に示す条件の保管の後に、エアバージを行い、さらにイソプロピルアルコールを含浸したウエスで脱脂処理を行い、次いで、下記組成を有する塗料(C)、(D)、(E)、(F)および(G)を実施例1と同様な方法で塗装した。

塗料(C) (水系サフェーサー)

(a) カルボキシル基含有ポリウレタン水分散液 (実施例1で使用したものと同じ、ミクニペイント製 #1221 P)	100重量部
(b) 硬化剤 (グリセロールポリグリシジルエーテル)	15重量部
(c) 希釀剤 (水 70重量部+エタノール 30重量部)	30重量部
(d) 硬化促進剤 (トリエタノールアミン)	5重量部

塗料(D) (非水系二液ウレタンサフェーサー)

(a) ポリオール (日本油脂製 ノンサンド サフェーサー)	41B)
	40重量部
(b) 硬化剤 (イソシアネート; 日本油脂製 硬化剤 B)	10重量部
(c) 希釀剤 (有機溶剤、日本油脂製 ウレタンシンナー SS)	20重量部

塗料(E) (非水系上塗り塗料)

(a) ポリオール (日本油脂製 ハイウレタン #5500)	100重量部
(b) 硬化剤 (イソシアネート; 日本油脂製 ハイウレタン HA)	17重量部
(c) 希釀剤 (有機溶剤; 日本油脂製 ウレタンシンナー SS)	40重量部

塗料(F) (非水系二液ウレタンサフェーサー)

(a) ポリオール (日本ビー・ケミカル製 R-241 サーフェーサー)	100重量部
(b) 硬化剤 (イソシアネート; 日本ビー・ケミカル製 R-255)	5重量部
(c) 希釀剤 (有機溶剤; 日本ビー・ケミカル製 T-801 シンナー)	40重量部

塗料(G) (非水系上塗り塗料)

(a) ポリオール (日本ビー・ケミカル製 R-248 ホワイト)	100重量部
(b) 硬化剤 (イソシアネート; 日本ビー・ケミカル製 R-255)	7重量部
(c) 希釀剤 (有機溶剤; 日本ビー・ケミカル製 T-801 シンナー)	40重量部

実施例3では塗料(C) (水系サフェーサー)を1コート

ト1ペーク塗装し、比較例2では塗料(D) (非水系二

液ウレタンサフェーサー)と塗料(E) (非水系上塗り塗料)とを2コート2ペーク塗装し、また、比較例3では塗料(F) (非水系二液ウレタンサフェーサー)と塗料(G) (非水系上塗り塗料)とを2コート2ペーク塗装した。塗装完了後、実施例1と同様に基盤目剥離試験を実施した。結果を表2に示す。

【0036】比較例2および比較例3で用いた二液型サフェーサーは、いずれも汎用サフェーサーとして一般的成形品では良好な密着性を示すものとして評価されているが、表2の結果より、ノルボルネン系樹脂射出成形品ではいずれも二次密着性がかなり劣り、実用に供せられるものでないことが判る。対照的に、本発明による塗膜は優れた二次密着性を有していることが判る。

#### 【0037】

【発明の効果】反応射出成形によって得られたノルボルネン系樹脂成形品表面で、(A) 親水性基含有ポリウレタンの水性分散液と(B) 該親水性基と反応する基を有する液状化合物を反応させることにより、得られる塗膜は一次密着性のみならず二次密着性が著しく向上する。

#### 【0038】

【発明の実施態様】ノルボルネン系单量体の反応射出成形品の表面で(A) 親水性基を有するポリウレタンの水性分散液と(B) 該親水性基と反応する基を2つ以上有する液状化合物を反応させて塗膜を形成することを特徴とする本発明の塗装方法の好ましい実施態様をまとめると以下のとおりである。

(1) 親水性基を有するポリウレタンは、1~15重量%、より好ましくは2~7重量%の親水性基を含有する。

(2) 親水性基がカルボキシル基であって、該親水性基と反応する基がエポキシ基またはアミノ基であるか、または、親水性基がエポキシ基であって、該親水性基と反応する基がカルボキシル基またはアミノ基である。

(3) 親水性基を有するポリウレタンは、2官能のイソシアネートまたはそのプレポリマーと、水酸基以外に親水性基を有するポリオールとの反応によって得られる。

(4) 上記(3)のポリオールは水酸基価が10~300、より好ましくは15~110である。

(5) 上記(3)のポリオールは数平均分子量500~

10,000、より好ましくは1,000~7,000を有する。

(6) 上記(3)のポリオールは、重合時にアクリル酸、メタクリル酸およびグリシジルメタクリレートの中から選ばれた親水性基を有するエチレン系不飽和化合物をコモノマーとして共重合したポリメリックポリオールである。

(7) 親水性基を有するポリウレタンの水性エマルジョンは、該ポリウレタンを水中または少なくとも50重量%、好ましくは少なくとも70重量%の水と水溶性有機溶剤との混液中に分散せしめたものである。

(8) 液状化合物(B)がポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ヘキサメチレンジアミン、ピメリン酸、マレイン酸およびシュウ酸の中から選ばれる。

(9) ポリウレタン100重量部に対し20重量部以下の第三アミンもしくは第四級アミン硬化促進剤の存在下にポリウレタンの水性分散液(A)と液状化合物(B)との反応を行う。

(10) (A)液中のポリウレタン100重量部に対し、液状化合物(B)が1~100重量部、より好ましくは30~80重量部用いられる。

(11) ポリウレタンの水性分散液(A)と液状化合物(B)との反応に先立って、成形品表面を脱脂処理する。

【表1】

成形品の保管および処理条件	基盤目剥離試験結果		
	比較例1	実施例1	実施例2
成形直後	20/100	100/100	100/100
成形2時間後	75/100	100/100	100/100
屋内保管24時間後	100/100	100/100	100/100
屋内保管30日後	10/100	100/100	100/100
屋内保管3ヶ月後	0/100	100/100	100/100
屋外保管1週間後	0/100	100/100	100/100
屋外保管3ヶ月後	0/100	100/100	100/100
屋外保管24時間後 処理なし	5/100	100/100	100/100
次亜塩素酸ソーダ1% 水溶液20分浸漬分	5/100	-	-

【表2】

成形品の保管条件	基盤目剥離試験結果		
	比較例2	比較例3	実施例3
成形直後	10/100	30/100	100/100
成形2時間後	60/100	90/100	100/100
屋内保管24時間後	100/100	100/100	100/100
屋内保管30日後	0/100	0/100	100/100
屋内保管3ヶ月後	0/100	0/100	100/100
屋外保管1週間後	0/100	0/100	100/100
屋外保管3ヶ月後	0/100	0/100	100/100

注: 比較例2および3では試験板素地とサフェーサー間で塗膜剥離が発生した。

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 哲夫  
大阪府豊中市三国二丁目2番60号 ミクニ  
ペイント株式会社内